

RESUMEN

“UN ELEMENTO ELECTROQUÍMICO O PILA Y UN CÁTODO PARA EL MISMO”

Un elemento electroquímico o pila y un cátodo para el mismo, que conteniendo un ánodo, un separador y un cátodo compuesto de dióxido de manganeso, en este cátodo incorpora un aditivo inorgánico cristalino de óxido de wolframio, compuestos de zirconio, óxido de titanio con estructura de rutilo, óxido de itrio, óxido de cerio, zeolitas y alumino - silicatos y en el que al menos uno de ellos está presente en una proporción o rango entre una diezmilésima (0,0001) y el diez (10) por ciento en peso respecto de la masa catódica.

"UN ELEMENTO ELECTROQUÍMICO O PILA Y UN CÁTODO PARA EL MISMO"

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un elemento electroquímico
5 o pila y un cátodo para el mismo que contiene un ánodo, un
separador y un cátodo compuesto de dióxido de manganeso.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Esta invención se refiere a un cátodo de dióxido de
manganeso con su capacidad de descarga mejorada compuesto
10 por dióxido de manganeso electroquímicamente activo y un aditivo
cristalino basado en un compuesto oxigenado y su uso en pilas
primarias.

Las pilas alcalinas primarias están constituidas habitualmente
por un cátodo de dióxido de manganeso, un ánodo de zinc, un
15 electrolito alcalino y un separador permeable al electrolito.

El ánodo está compuesto habitualmente por un polvo de zinc
de gran área superficial y por un agente gelificante que sirve de
estabilizador. Sin embargo, el ánodo también puede estar formado
por un polvo sinterizado en frío o caliente, en presencia o ausencia
20 de plastificantes. La técnica de amalgamado utilizada anteriormente
se abandonó recientemente para mejorar la compatibilidad
medioambiental de las pilas producidas.

El electrolito alcalino utilizado en la mayoría de los casos es
una disolución acuosa de KOH. En algunos casos se han empleado
25 otros hidróxidos como NaOH o LiOH. El separador sirve para aislar
eléctricamente el ánodo del cátodo.

El material comúnmente utilizado como cátodo es dióxido de
manganeso gamma empapado en electrolito. Para reducir la
resistencia del material catódico se añaden diferentes tipos de
30 partículas carbonáceas como grafito o negro de humo o acetileno.
Las propiedades mecánicas del cátodo se mejoran habitualmente
mediante la incorporación de plastificantes.

En la patente US 5,342,712 se muestra la mejora de la
capacidad de descarga como resultado de la adición de dióxido de
35 titanio al dióxido de manganeso. Los tiempos de descarga con

corriente de descarga altas o medias se incrementaron en un 10-15%. Este incremento de la corriente de descarga fue acompañado de un aumento del voltaje de la pila durante la descarga. Sin embargo la adición del titanio provocó un comportamiento
5 desfavorable al utilizar corrientes de descarga bajas. El efecto del aditivo se relacionó con la mejora de la movilidad de los protones en el cátodo, lo que producía un descenso de la polarización asociada. De acuerdo con esta patente, este efecto está reservado únicamente a la estructura anatasa y no puede ser generalizado al
10 caso de la adición de rutilo.

En las Patentes US 5,532,085, US 5,569,564, US 5,599,644, US 5,895,734, US 5,919,588 y US 6,143,446 se describe un efecto similar para la adición de otros compuestos de titanio. En todos los casos la mejora de los tiempos de descarga está por encima del
15 10%.

En muchos casos, la ventaja de los mencionados aditivos queda parcialmente contrarrestadas por sus relativamente altas resistividades, las cuales provocan el incremento de la resistencia interna de la pila. Para mejorar su conductividad, en la patente WO
20 0079622 se propone el dopado de los aditivos, por ejemplo $\text{TiO}_{2.2}$, con otros óxidos como por ejemplo $\text{Nb}_{2.5}\text{O}_{10}$. Sin embargo, este proceso incrementa el coste del material.

Otros aditivos propuestos en lugar de los compuestos de titanio son $\text{CaWO}_{4.4}$, $\text{ZnMn}_{2.4}\text{O}_{10}$, SnO , $\text{Al}_{2.3}\text{O}_{10}$,
25 $\text{Nb}_{2.5}\text{O}_{10}$ y $\text{SnO}_{2.2}$.

En la Patente US 6,348,259 se describe un mejor comportamiento de la descarga del dióxido de manganeso por la adición de mica, silicato, $\text{ZrO}_{2.2}$, $\text{Al}_{2.3}\text{O}_{10}$, $\text{SiO}_{2.2}$ y ZnO con o sin recubrimiento tanto las partículas recubiertas como
30 las que no lo están mejoran el tiempo de descarga por encima del 30%. Se puede observar una cierta mejora en el hecho de que, al contrario de las Patentes anteriormente citadas, la adición de mica tanto recubierta como no, mejora el comportamiento de descarga también a bajas corrientes de descarga.

35 **EXPLICACIÓN DE LA INVENCION Y VENTAJAS**

El objeto de la presente invención es proporcionar un electrodo de dióxido de manganeso el cual cuando sea usado en celdas galvánicas, celdas electroquímicas y pilas primarias, tenga tiempos de descarga prolongados y una potencia de salida
5 mejorada.

La siguiente descripción detallada aclarará cualquier otro aspecto de esta invención.

El objetivo de la invención es desarrollar un cátodo de dióxido de manganeso que incluya aditivos inorgánicos cristalinos. Estos
10 aditivos son óxidos, silicatos, oxo-nitratos de metales y algunos wolframatos de metales. Los óxidos más adecuados son el dióxido de titanio - estructura rutilo; el óxido de itrio y el dióxido de cerio; los silicatos más apropiados son varios alumino-silicatos tanto de estructura laminar (arcillas del tipo caolinita o montmorillonita con
15 una relación Si/Al en el rango entre 2 y 5) como pentasile (zeolitas de tipo ZSM-5 con una relación Si/Al en el rango entre 20 y 600); entre los oxonitratos el oxonitrato de zirconio es especialmente efectivo; los wolframatos más adecuados son los de bario, sodio, estroncio y manganeso. Si estos aditivos (o sus mezclas) se
20 mezclan con dióxido de manganeso y se prepara un electrodo, la utilización de dicho electrodo en una pila primaria proporciona una significativa mejora de la capacidad de descarga y potencia de salida de la misma.

A este respecto, se puede utilizar cualquier suministrador
25 comercial de los mencionados aditivos. No obstante, debe tenerse en cuenta que pueden utilizarse aditivos con cualquier tamaño de cristal o distribución de los mismos sin afectar significativamente a la naturaleza del proceso.

Los aditivos incorporados para mejorar el comportamiento del
30 dióxido de manganeso pueden incluir agua de cristalización o contener iones exteriores y por lo tanto estar dopados con ellos.

Los electrodos hechos con dióxido de manganeso mezclado con los mencionados aditivos muestran un prolongado tiempo de
35 descarga que corresponde a una mayor capacidad de descarga. Los aditivos tienen un efecto positivo si se incorporan en cantidades que

se encuentran en el rango de 0.0001% y 10% con respecto a la composición catódica. En particular, la modificación de los electrodos de dióxido de manganeso con los aditivos listados anteriormente producen un incremento del tiempo de descarga (y de la capacidad) de hasta un 30% comparado con las mismas pilas primarias cuyos cátodos no han sido modificados.

La cantidad real de aditivo y su naturaleza depende del uso particular de la pila primaria que usa el electrodo de dióxido de manganeso. Al tiempo que la adición de cantidades tan bajas como un 0.05% ejerce un efecto medible en el tiempo de descarga de las pilas comerciales, la adición de un 10% puede ser conveniente.

De acuerdo con esto puede ser conveniente variar el tipo y la cantidad de aditivo dependiendo del uso anticipado del electrodo.

DIBUJOS Y REFERENCIAS

La invención se describe con mayor detalle en los ejemplos 1 y 2 mostrados a continuación. Estos ejemplos se muestran con el propósito de ilustrar y facilitar la comprensión de la presente invención. No sirven, sin embargo, para restringir la invención real.

Los resultados de los experimentos de descarga se muestran en las siguientes figuras:

La figura 1 representa el voltaje de la pila frente al tiempo de descarga para las pilas construidas y testadas de acuerdo con el Ejemplo 1. La línea sólida indica el comportamiento de la pila Estándar y la línea discontinua el de la pila Experimental que contiene el aditivo de acuerdo con la presente invención.

La figura 2 representa el voltaje de la pila frente al tiempo de descarga para las pilas construidas y testadas de acuerdo con el Ejemplo 2. La línea sólida indica el comportamiento de la pila Estándar y la línea discontinua el de la pila Experimental que contiene el aditivo de acuerdo con la presente invención.

Finalmente se entiende que cambios en detalles, materiales y arreglos de las partes que han sido descritos e ilustrados para explicar la naturaleza de esta invención pueden ser realizados por especialistas en el campo sin que ello suponga salirse del principio y objetivo de esta invención.

EXPOSICIÓN DE UNA REALIZACIÓN PREFERENTE

Ejemplo 1

Se preparó una pila primaria convencional alcalina de zinc/dióxido de manganeso de tamaño LR6 con los materiales
5 activos anódico y catódico, electrolito y membrana separadora convencionales. El material anódico se encontraba formando una mezcla gelificada que incluía el polvo aleado de zinc y un agente gelificador. El separador era un papel no-tejido comercial producido para su uso en pilas alcalinas con un espesor de 0.125 mm. El
10 electrolito era una disolución acuosa que contiene aproximadamente un 40% en peso de KOH.

El material activo catódico se preparó mezclando un 89% en peso de dióxido de manganeso electrolítico, un 6% en peso de grafito y un 5% en peso de una disolución 9 N de KOH.

15 La pila experimental alcalina de zinc / dióxido de manganeso de tamaño LR6 se preparó de forma idéntica a la pila estándar con la excepción de que incluía un 0.1% en peso de $ZrOCl_2$. La cantidad de dióxido de manganeso electrolítico se redujo en una cantidad acorde a la misma cantidad incorporada de aditivo de
20 forma que se obtenía el mismo peso total en las pilas Estándar y Experimental.

Tanto la pila Estándar como la Experimental se descargaron con una corriente constante de 1 A. La pila experimental mostró una notable mejora del comportamiento de descarga en cuanto a la
25 capacidad y la potencia de salida. La pila experimental mostró un comportamiento de descarga un 25-30% más favorable comparado con el obtenido con la pila Estándar.

Ejemplo 2

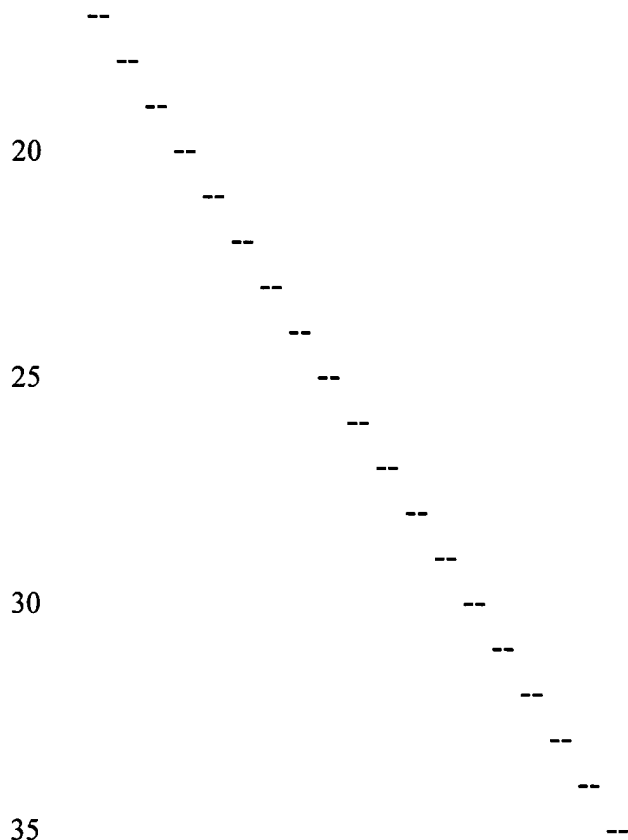
Se preparó una pila primaria convencional alcalina de zinc /
30 dióxido de manganeso de tamaño LR6 con los materiales activos anódico y catódico, electrolito y membrana separadora convencionales. El material anódico se encontraba formando una mezcla gelificada que incluía el polvo aleado de zinc y un agente gelificador. El separador era un papel no-tejido comercial producido para su uso en pilas alcalinas con un espesor de 0.125 mm. El
35

electrolito era una disolución acuosa que contiene aproximadamente un 40% en peso de KOH.

El material activo catódico se preparó mezclando un 89% en peso de dióxido de manganeso electrolítico, un 6% en peso de grafito y un 5% en peso de una disolución 9 N de KOH.

La pila experimental alcalina de zinc / dióxido de manganeso de tamaño LR6 se preparó de forma idéntica a la pila estándar con la excepción de que incluía un 0.1% en peso de $ZrOCl_2$. La cantidad de dióxido de manganeso electrolítico se redujo en una cantidad acorde a la misma cantidad incorporada de aditivo de forma que se obtenía el mismo peso total en las pilas Estándar y Experimental.

Tanto la pila Estándar como la Experimental se descargaron con una corriente constante a través de una resistencia de 2.2 ohmios. La mejora de la capacidad de descarga obtenida es de alrededor de un 10%.



REIVINDICACIONES

1ª .- Un elemento electroquímico o pila, caracterizado porque
conteniendo un ánodo, un separador y un cátodo compuesto de
dióxido de manganeso, en este cátodo incorpora un aditivo
5 inorgánico cristalino de óxido de wolframio, compuestos de zirconio,
óxido de titanio con estructura de rutilo, óxido de itrio, óxido de cerio,
zeolitas y aluminosilicatos y en el que al menos uno de ellos está
presente en una proporción o rango entre una diezmilésima (0,0001)
y el diez (10) por ciento en peso respecto de la masa catódica.

10 2ª .- Un elemento electroquímico o pila, de acuerdo con la
reivindicación primera, caracterizado porque los aditivos inorgánicos
cristalinos incluidos en el cátodo consisten en óxidos de wolframio,
en concreto wolframato de bario (BaWO_4), wolframato de sodio
(Na_2WO_4), wolframato de estroncio (SrWO_4) y
15 wolframato de manganeso (II) (MnWO_4).

3ª .- Un elemento electroquímico o pila, de acuerdo con la
reivindicación primera, caracterizado porque los aditivos inorgánicos
cristalinos incluidos en el cátodo consisten en compuestos de
zirconio, en concreto oxinitrato de zirconio ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) y
20 oxocloruro de zirconio (ZrOCl_2).

4ª .- Un elemento electroquímico o pila, de acuerdo con la
reivindicación primera, caracterizado porque los aditivos inorgánicos
cristalinos incluidos en el cátodo consisten en dióxido de titanio
(TiO_2) con estructura rutilo.

25 5ª .- Un elemento electroquímico o pila, de acuerdo con la
reivindicación primera, caracterizado porque los aditivos inorgánicos
cristalinos incluidos en el cátodo consisten en óxido de itrio (Y_2O_3)
o dióxido de cerio (CeO_2).

6ª .- Un elemento electroquímico o pila, de acuerdo con la
30 reivindicación primera, caracterizado porque los aditivos
inorgánicos cristalinos incluidos en el cátodo consisten en zeolitas,
arcillas de aluminosilicatos o mezclas de ambos.

7ª .- Un elemento electroquímico o pila, de acuerdo con la
reivindicación primera, caracterizado porque las mencionadas
35 zeolitas incluidas en el cátodo tienen estructura ZSM-5 pentasile con

una relación Si/Al en el rango entre 20 y 600.

8ª .- Un elemento electroquímico o pila, de acuerdo con la reivindicación primera, caracterizado porque las mencionadas arcillas de aluminio-silicatos incluidas en el cátodo son del tipo caolinita o montmorillonita con una relación Si/Al en el rango entre 2 y 5.

9ª .- Un elemento electroquímico o pila, de acuerdo con la reivindicación primera, caracterizado porque en el cátodo la proporción total prevista de aditivo inorgánico cristalino se integra por uno o varios de los aditivos inorgánicos cristalinos especificados.

10ª .- Un elemento electroquímico o pila, de acuerdo con la reivindicación primera, caracterizado porque los mencionados aditivos inorgánicos cristalinos pueden contener agua de cristalización.

11ª .- Un elemento electroquímico o pila, de acuerdo con la reivindicación primera, caracterizado porque los mencionados aditivos inorgánicos pueden contener iones exteriores y por lo tanto estar dopados con ellos.

12ª .- Un elemento electroquímico o pila, de acuerdo con la reivindicación primera, caracterizado porque el elemento o pila es alcalina.

13ª .- Un elemento electroquímico o pila, de acuerdo con la reivindicación primera, caracterizado porque el ánodo incluye partículas de zinc.

14ª .- Un elemento electroquímico o pila, de acuerdo con la reivindicación primera, caracterizado porque además contiene una disolución de electrolito.

15ª .- Un cátodo para un elemento electroquímico o pila, de acuerdo con la reivindicación primera, caracterizado porque es un cátodo compuesto de dióxido de manganeso y que incorpora un aditivo inorgánico cristalino de óxido de wolframio, compuestos de zirconio, óxido de titanio con estructura de rutilo, óxido de itrio, óxido de cerio, zeolitas y aluminio-silicatos y en el que al menos uno de estos aditivos está presente en una proporción o rango entre una diezmilésima (0,0001) y el diez (10) por ciento en peso respecto de

la masa catódica.

16^a .- Un cátodo para un elemento electroquímico o pila, de acuerdo con las reivindicaciones primera y decimoquinta, caracterizado porque es un cátodo donde los aditivos incluidos en su interior consisten en óxidos de wolframio, en concreto wolframato de bario (BaWO.sub.4), wolframato de sodio (Na.sub.2.WO.sub.4) y wolframato de estroncio (SrWO.sub.4) y wolframato de manganeso (II) (MnWO.sub.4).

17^a .- Un cátodo para un elemento electroquímico o pila, de acuerdo con las reivindicaciones primera y decimoquinta, caracterizado porque es un cátodo donde los aditivos incluidos en su interior consisten en compuestos de zirconio, en oxinitrato de zirconio (ZrO (NO.sub.3).sub.2) y oxiclورو de zirconio (ZrOCl.sub.2).

18^a .- Un cátodo para un elemento electroquímico o pila, de acuerdo con las reivindicaciones primera y decimoquinta, caracterizado porque es un cátodo donde los aditivos incluidos en su interior consisten en dióxido de titanio (TiO.sub.2) con estructura rutilo.

19^a .- Un cátodo para un elemento electroquímico o pila, de acuerdo con las reivindicaciones primera y decimoquinta, caracterizado porque es un cátodo donde los aditivos incluidos en su interior consisten en óxido de itrio (Y.sub.2O.sub.3) o dióxido de cerio (CeO.sub.2).

20^a .- Un cátodo para un elemento electroquímico o pila, de acuerdo con las reivindicaciones primera y decimoquinta, caracterizado porque es un cátodo donde los aditivos incluidos en su interior consisten en zeolitas, arcillas de alumino-silicatos o mezclas de ambos.

21^a .- Un cátodo para un elemento electroquímico o pila, de acuerdo con las reivindicaciones primera y decimoquinta, caracterizado porque es un cátodo donde las zeolitas incluidas en su interior tienen estructura ZSM-5 pentasile con una relación Si/Al en el rango entre 20 y 600.

22^a .- Un cátodo para un elemento electroquímico o pila, de

acuerdo con las reivindicaciones primera y decimoquinta, caracterizado porque es un cátodo donde los arcillas de aluminosilicatos incluidas en su interior son del tipo caolinita o montmorillonita con una relación Si/Al en el rango entre 2 y 5.

5 23ª .- Un cátodo para un elemento electroquímico o pila, de acuerdo con las reivindicaciones primera y decimoquinta, caracterizado porque en el cátodo la proporción total prevista de aditivo inorgánico cristalino se integra por uno o varios de los aditivos inorgánicos cristalinos especificados.

10 24ª .- Un cátodo para un elemento electroquímico o pila, de acuerdo con las reivindicaciones primera y decimoquinta, caracterizado porque los mencionados aditivos inorgánicos cristalinos pueden contener agua de cristalización.

15 25ª .- Un cátodo para un elemento electroquímico o pila, de acuerdo con las reivindicaciones primera y decimoquinta, caracterizado porque es un cátodo donde los aditivos incluidos en su interior pueden contener iones exteriores y por lo tanto estar dopados con ellos.

20 26ª .- Un cátodo para un elemento electroquímico o pila, caracterizado porque es un elemento galvánico que incluye un cátodo de dióxido de manganeso de acuerdo con la reivindicación decimoquinta.

25

30

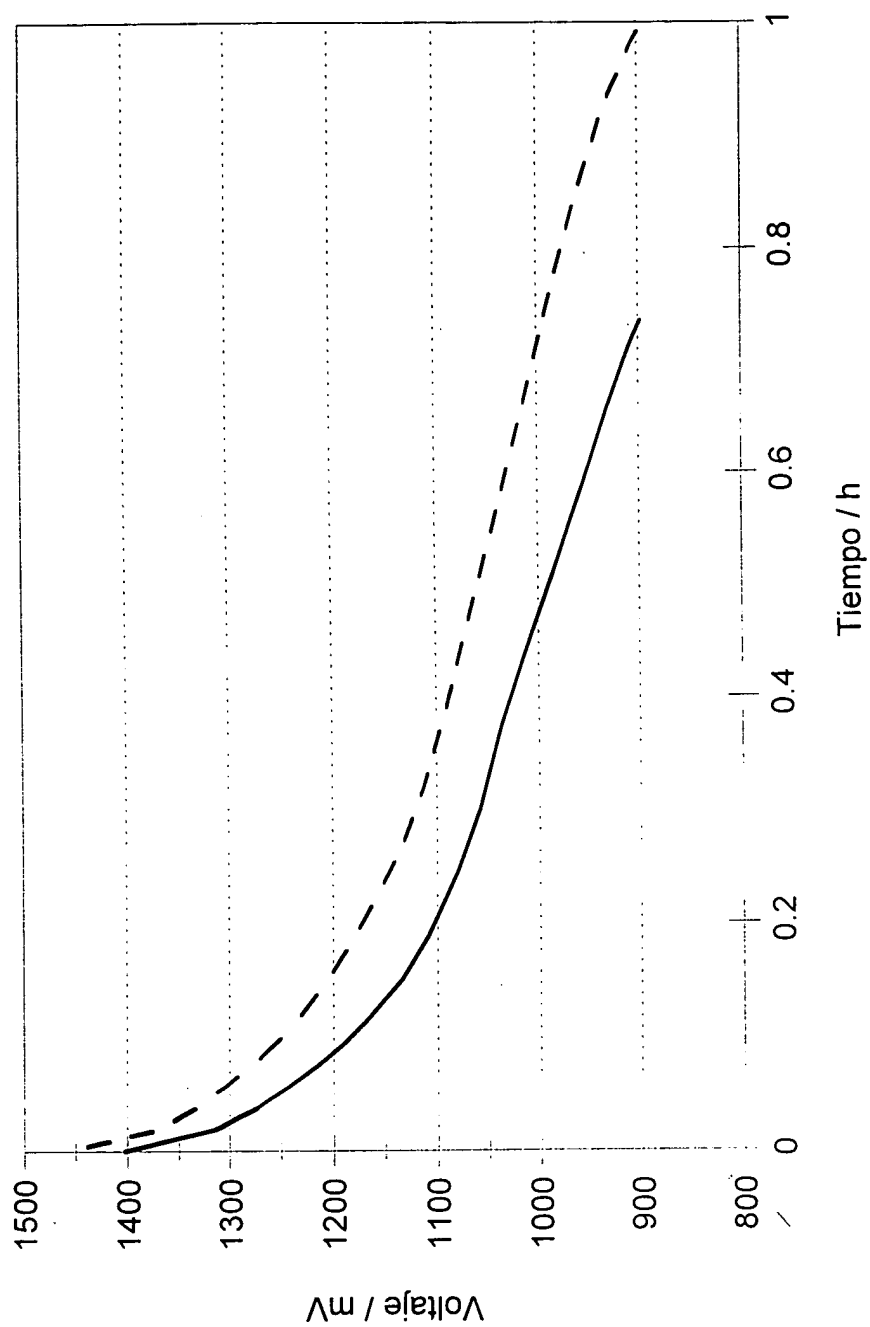


Fig.1

BEST AVAILABLE COPY

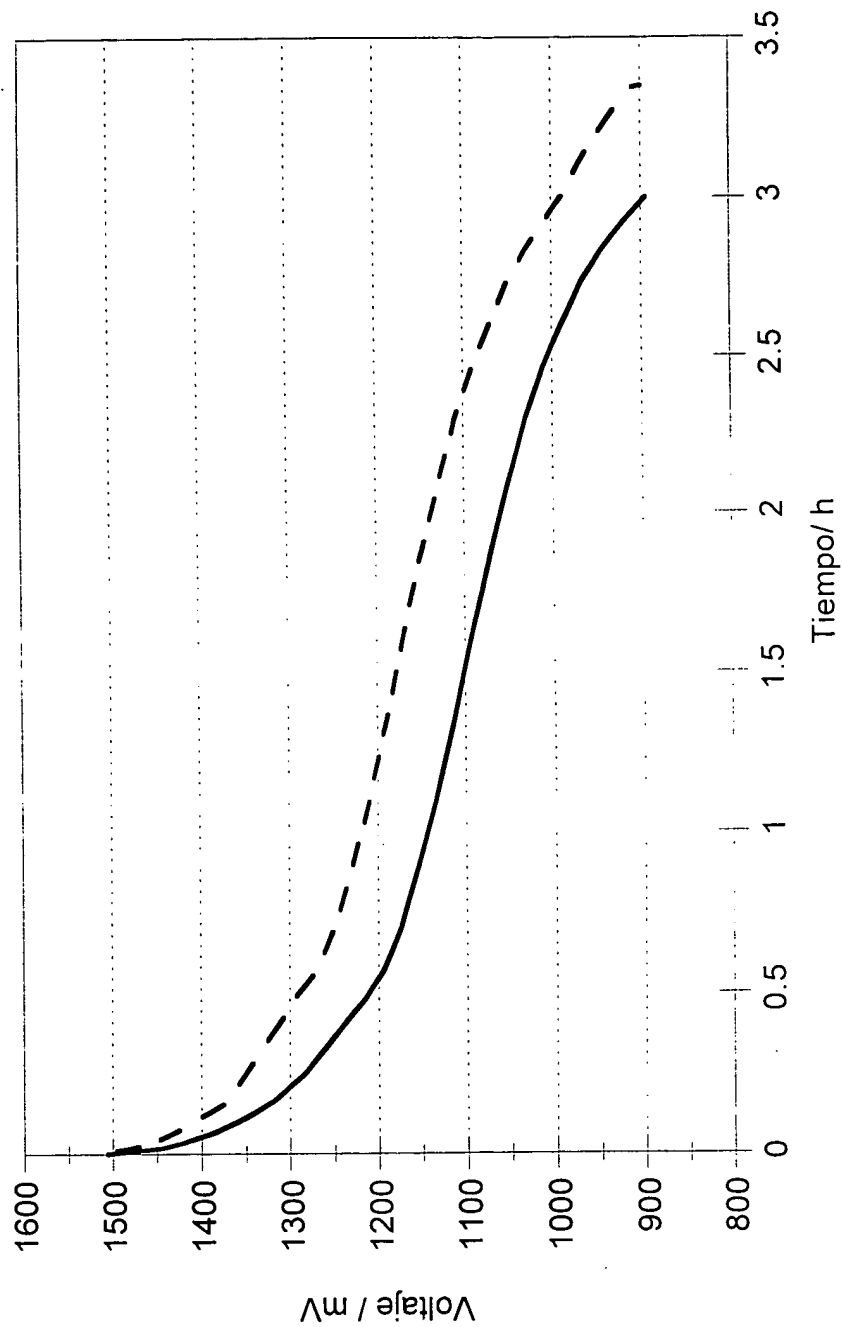


Fig.2

BEST AVAILABLE COPY